

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-045490

(43)Date of publication of application : 14.02.2003

(51)Int.Cl. H01M 10/40
C08F299/02
C08G 69/40
C08J 9/28
C08K 5/29
C08L 55/00
C08L 63/00
C08L 77/06
H01B 1/06

(21)Application number : 2001-230390

(71)Applicant : TOMOEGAWA PAPER CO LTD

(22)Date of filing : 30.07.2001

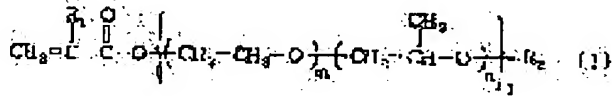
(72)Inventor : SUGIYAMA MASAHIRO
TOTSUKA HIROKI

(54) POLYMER ELECTROLYTE BASE MATERIAL, POLYMER ELECTROLYTE, AND POLYMER ELECTROLYTE SHEET FOR NON-AQUEOUS SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polymer electrolyte base material with excellent mechanical strength, ionic conductivity, and electrolyte retention property, preferably usable for a non-aqueous secondary battery.

SOLUTION: This polymer electrolyte base material retains electrolyte therein, wherein this base material is made of a block copolymer (A) of (1) a compound having a polyalkylene oxide structure obtained by polymerization reaction of a compound represented by formula 1 and (2) an aromatic polymer having one or more reactive functional groups. The block copolymer (A) has a cross-link structure formed of itself or a compound (B) having a functional group reactive with the reactive functional group(s) of the block copolymer (A). (R1 is a lower alkyl group of H or 1C or more; R2 a 1C or more alkyl group, acryl group, methacryl group, allyl group, phenoxy group, nonylphenoxy group; m and n a copolymerization ratio: $m/(m+n)=0.01-1.0$; and 1 2 to 100).



[Date of request for examination]

26.05.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted to registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-45490

(P2003-45490A)

(43) 公開日 平成15年2月14日 (2003.2.14)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
H 0 1 M 10/40		H 0 1 M 10/40	B 4 F 0 7 4
C 0 8 F 299/02		C 0 8 F 299/02	4 J 0 0 1
C 0 8 G 69/40		C 0 8 G 69/40	4 J 0 0 2
C 0 8 J 9/28	C F G	C 0 8 J 9/28	C F G 4 J 0 2 7
C 0 8 K 5/29		C 0 8 K 5/29	5 G 3 0 1

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-230390 (P2001-230390)

(22) 出願日 平成13年7月30日 (2001.7.30)

(71) 出願人 000153591

株式会社巴川製紙所

東京都中央区京橋1丁目5番15号

(72) 発明者 杉山 仁英

静岡県静岡市用宗巴町3番1号 株式会社
巴川製紙所技術研究所内

(72) 発明者 戸塚 博己

静岡県静岡市用宗巴町3番1号 株式会社
巴川製紙所技術研究所内

最終頁に続く

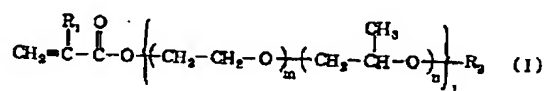
(54) 【発明の名称】 ポリマー電解質基材、ポリマー電解質および非水二次電池用ポリマー電解質シート

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 非水二次電池に好適に用いることができる機械的強度、イオン伝導性、電解液保持性に優れたポリマー電解質基材の提供。

【解決手段】 ポリマー電解質基材中に電解液が保持されてなるポリマー電解質基材であって、該ポリマー電解質基材が、式Iの化合物の重合反応で得られたポリアルキレンオキシド構造を有する化合物(1)と1個以上の反応性官能基を有する芳香族高分子化合物(2)とのブロック共重合体(A)から形成されたものであって、該ブロック共重合体(A)が、単独で、または該ブロック共重合体(A)の有する反応性官能基と反応可能な官能基を有する化合物(B)によって架橋構造が形成されている。

基、アリル基、フェノキシ基、ノニルフェノキシ基、m およびnは共重合比、m/(m+n)=0.01~1.0、1は2~100。)

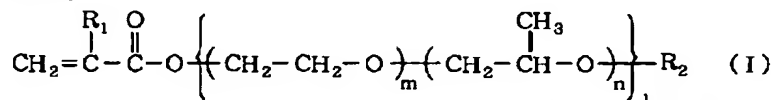


(R₁はHまたはC1以上の低級アルキル基、R₂はHまたはC1以上のアルキル基、アクリル基、メタクリル

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくともポリアルキレンオキシド構造を有する化合物(1)と1個以上の反応性官能基を有する芳香族高分子化合物(2)とのブロック共重合体(A)から形成されたものであって、該ブロック共重合体(A)が、単独で、または該ブロック共重合体(A)の有する反応性官能基と反応可能な官能基を有する化合物(B)によって架橋構造が形成されてなることを特徴とするポリマー電解質基材。

*



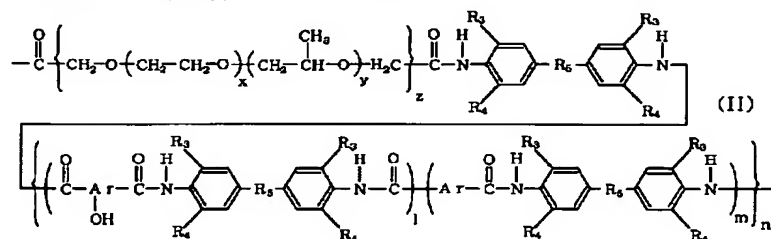
(式中、 R_1 は水素または炭素数1以上の低級アルキル基を表し、 R_2 は水素または炭素数1以上のアルキル基、アクリル基、メタクリル基、アリル基、フェノキシ基、ノニルフェノキシ基を表し、 m および n は共重合比を表し、 $m/(m+n)=0.01\sim1.0$ であり、 1 は $2\sim100$ の整数を示す。)

【請求項4】 ブロック共重合体(A)の含有量が $1\sim70$ 重量%であることを特徴とする請求項1～3のいずれ

※ 明らかに記載のポリマー電解質基材。

【請求項5】 ブロック共重合体(A)が、下記一般式(II)で表されるフェノール性水酸基含有ポリアミド-ポリアルキレンオキシドブロック共重合体であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のポリマー電解質基材。

【化2】



(式中、 Ar は2価の芳香族基を表し、 R_3 および R_4 はそれぞれ水素または炭素数1以上の低級アルキル基を表し、ただし R_3 と R_4 は同時に水素であることはなく、 R_5 はフッ素原子で置換されてもよい炭素数1～3のアルキレン基を表し、 l 、 m 、 x および y は共重合比であって、 $l/(l+m)=0.01\sim1.0$ 、 $x/(x+y)=0.01\sim1.0$ であり、 n および z は $n=2\sim200$ 、 $z=2\sim100$ の整数を示す。)

【請求項6】 化合物(B)が、2個以上の官能基を有するイソシアナート化合物またはエポキシ化合物であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載のポリマー電解質基材。

【請求項7】 空隙率が $30\sim90\%$ の多孔質構造であることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載のポリマー電解質基材。

【請求項8】 請求項1～7のいずれかのポリマー電解質基材中に電解液が保持されてなるポリマー電解質。

【請求項9】 請求項8のポリマー電解質をシート状にしてなることを特徴とする非水二次電池用ポリマー電解質シート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非水二次電池などの電気化学デバイスに好適に用いることができる機械的強度、イオン伝導性および電解液保持性に優れたポリマー電解質基材に関し、それを用いたポリマー電解質および非水二次電池用ポリマー電解質シートに関する。

【0002】

【従来の技術】近年、ノートパソコン、携帯電話、ビデオカメラなどの各種情報端末機器の急激な小型化、軽量化、薄型化とそれらの普及に伴い、また、電気自動車の早期実用化を目指して、それらの電源として高エネルギー密度の二次電池の要求が高まっている。特に、非水電解質を使用したリチウムイオン二次電池は、作動電圧が 3V 以上であり、従来の水溶液電解液を使用した電池の数倍のエネルギー密度を有しているため大きな期待を集めている電池であり、既に実用化されている。

【0003】このリチウムイオン二次電池は、一般に、正極と負極の間に電気絶縁性と保液性を備えたセパレータを介して成る電極群を負極端子も兼ねる電池缶の中に所定の非水電解液と一緒に収容し、前記電池缶の開口部を、正極端子を備えた封口板で絶縁性のガスケットを介して密閉した構造になっている。

【0004】ところで、この非水電解液を使用したリチ

ウムイオン電池においては、有機電解液を使用しているために電解液が漏れやすいという欠点を有しており、電池の密閉方法などの製造方法が複雑であった。そればかりでなく、揮発性有機溶媒であるため過充電時に発火する危険性があり、安全性の点で他の電池に比べて問題であり、自動車用途等には使用が限られていた。また、さらなる高エネルギー密度化と充放電サイクル寿命の長期化の要望も強まっている。

【0005】これらの要求に対応すべく、上記の非水電解液をポリマー基材に含有させ、電解液の流動性を抑制させたポリマー電解質を用いた電池が開発され、注目を集めている。

【0006】このようなポリマー電解質電池におけるポリマー電解質として、一般に、LiPF₆等のリチウム塩の溶質をポリエチレンオキシドやポリフッ化ビニリデン等のポリマー電解質基材に含有させたものや、上記の溶質を炭酸エステル等の有機溶媒に溶解させた非水電解液を上記のポリマー電解質基材に含浸させたものが用いられている。しかし、このようにポリマー電解質基材として、ポリエチレンオキシドやポリフッ化ビニリデン等を使用すると、ポリマー電解質の薄膜化が可能であるが、機械的強度が劣るため、このポリマー電解質を用いて非水系二次電池を作製した場合、ポリマー電解質が破れて短絡してしまうという問題があった。

【0007】一方、最近ではイオン伝導度を向上する目的でポリマー電解質基材を多孔質構造として、その孔の中に炭酸エステル等の有機溶媒に溶解させた非水電解液を含有保持させる等の工夫がなされてきている。これにより、イオン伝導度が高く、高率放電が可能で、大容量化の電池に適したポリマー電解質となる。このような有孔性ポリマー電解質を使用した電池では、さらに電解質を薄くすればそれだけ電解質の電導度が高くなるため、できるだけ薄い電解質を使用することが好ましいが、薄膜化によって機械的強度が低下する。つまり、イオン伝導度の向上と機械的強度の向上の両立が困難であった。

【0008】そこで、近年においては、特開平11-185773号に示されるように、ポリマー電解質中に無機酸化物のフィラーを添加して、ポリマー電解質の機械的強度を向上させたものが提案された。しかし、この方法でも依然として機械的強度が十分でなく、そのさらなる向上が求められている。

【0009】さらに、特開2000-182672号では、有孔性固体高分子電解質中にガラス転移温度が200℃以上の耐熱性高分子化合物を含有させることで、機*

* 械的強度を向上させたものが提案されている。しかしながら、この方法においても充分な機械的強度が得られるとは言い難い。一方、イオン伝導には直接寄与しないフィラーや耐熱性高分子を導入することで、ポリマー電解質のイオン伝導度が低下する不具合を生じる場合がある。そこで、本発明者らは、この問題の解決を目的として、特許願2001-3203において、イオン伝導性物質と芳香族高分子化合物との相互侵入網目構造化（以後、IPN構造化と略記）によるポリマー電解質のイオン伝導度と機械的強度の両立を提案した。該特許願によれば、前記の特開平11-185773号、特開2000-182672号の従来技術より、良好なイオン伝導性が得られるものの、より一層のイオン伝導性向上が望まれている。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】したがって、本発明の目的は、正極と、負極と、ポリマー電解質とを備えた非水系二次電池における上記のような問題を解決することにある。本発明の他の目的は、イオン伝導度等のポリマー電解質の機能を低下させることなく、機械的強度を向上させたポリマー電解質基材およびそれを用いたポリマー電解質を提供することにある。本発明の更に他の目的は、取り扱い性に優れるため生産性がよく、使用中のポリマー電解質の破損が抑制されると共に、充放電時の劣化が防止された二次電池を得るためにシート状に加工されたポリマー電解質シートを提供することにある。

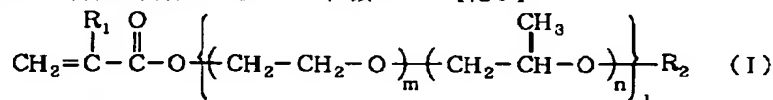
【0011】

【課題を解決するための手段】本発明はポリマー電解質基材に関するものであり、少なくともポリアルキレンオキシド構造を有する化合物(1)と1個以上の反応性官能基を有する芳香族高分子化合物(2)とのブロック共重合体(A)から形成されたものであって、該ブロック共重合体(A)が、単独で、または該ブロック共重合体(A)の有する反応性官能基と反応可能な官能基を有する化合物(B)によって架橋構造が形成されてなることを特徴とする。

【0012】また、本発明のポリマー電解質基材は、さらにポリアルキレンオキシド構造を有する化合物(C)を含有することが好ましい。

【0013】また、本発明のポリマー電解質基材におけるポリアルキレンオキシド構造を有する化合物(C)は、下記一般式(1)で表される化合物の重合反応により得られる高分子化合物であることが好ましい。

【化3】



(式中、R₁は水素または炭素数1以上の低級アルキル基を表し、R₂は水素または炭素数1以上のアルキル基、アクリル基、メタクリル基、アリル基、フェノキシ

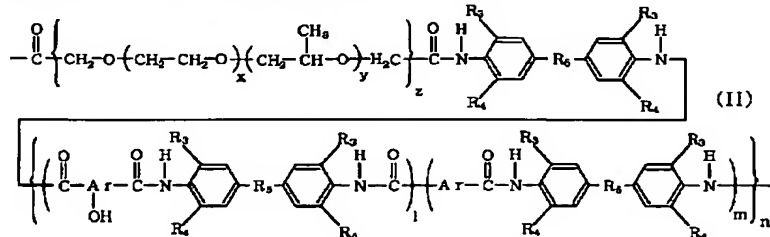
基、ノニルフェノキシ基を表し、mおよびnは共重合比を表し、m/(m+n)=0.01~1.0であり、1は2~100の整数を示す。)

【0014】また、本発明のポリマー電解質基材において、ブロック共重合体(A)の含有量は、1～70重量%であることが好ましい。

【0015】また、本発明のポリマー電解質基材におけ*

*るブロック共重合体(A)は、下記一般式(II)で表されるフェノール性水酸基含有ポリアミド-ポリアルキレンオキシドブロック共重合体であることが好ましい。

【化4】



(式中、Arは2価の芳香族基を表し、R₃およびR₄はそれぞれ水素または炭素数1以上の低級アルキル基を表し、ただしR₃とR₄は同時に水素であることはなく、R₃はフッ素原子で置換されてもよい炭素数1～3のアルキレン基を表し、l、m、xおよびyは共重合比であって、l/(l+m)=0.01～1.0、x/(x+y)=0.01～1.0であり、nおよびzはn=2～200、z=2～100の整数を示す。)

【0016】また、本発明のポリマー電解質基材において、上記架橋構造の形成に使用される化合物(B)は、2個以上の官能基を有するイソシアナート化合物またはエポキシ化合物であることが好ましい。

【0017】さらにまた、本発明のポリマー電解質基材は、空隙率が30～90%の多孔質構造であることが好ましい。

【0018】本発明のポリマー電解質は、上記のポリマー電解質基材中に電解液が保持されてなることを特徴とする。

【0019】本発明の非水二次電池用ポリマー電解質シートは、上記のポリマー電解質をシート状にしたことを特徴とする。

【0020】

【発明の実施の形態】以下、本発明のポリマー電解質基材、ポリマー電解質および非水二次電池用ポリマー電解質シートの実施の形態について詳述する。

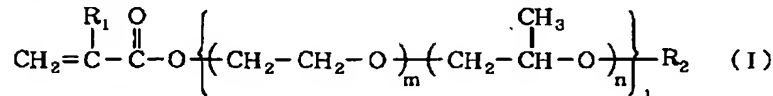
【0021】本発明のポリマー電解質基材は、少なくともポリアルキレンオキシド構造を有する化合物(1)と1個以上の反応性官能基を有する芳香族高分子化合物(2)とのブロック共重合体(A)を含み、ブロック共*

※重合体(A)が熱または電磁波などによって反応し、架橋構造が形成されたものである。

【0022】本発明において、ポリアルキレンオキシド構造を有する化合物(1)および(C)は、低級アルキレン基がエーテル結合で結ばれた構造の化合物であり、いかなる方法で製造されたものでもよく、分子量に特に制限はない。ポリアルキレンオキシド構造はイオン伝導性を発現することが一般に知られており、例えば、ポリエチレンオキシドやポリプロピレンオキシドはリチウム塩を溶解せしめることで室温において約10⁻⁵ S・cm⁻¹以上のイオン伝導度を発現する。本発明においては、これら2種のポリアルキレンオキシド構造を有する化合物が好適に用いられるが、それぞれ単独の化合物でもよく、共重合された化合物でもよい。本発明においては、このようなポリアルキレンオキシド構造を有する化合物(1)を、1個以上の反応性官能基を有する芳香族高分子化合物(2)とブロック共重合せしめて、ブロック共重合体(A)としてポリマー電解質基材中に用いる。さらに、ブロック共重合体(A)のイオン伝導性をいっそう向上させる目的と、電解液の保持性を向上させる目的で、ブロック共重合体(A)と併用してポリアルキレンオキシド構造を有する化合物(C)を共重合させることなくポリマー電解質基材中に用いることもできる。

【0023】本発明において、ポリアルキレンオキシド構造を有する化合物(C)としては、下記一般式(I)で示される化合物の重合反応により得られる高分子化合物を用いることが特に好ましい。

【化5】



(式中、R₁は水素または炭素数1以上の低級アルキル基を表し、R₂は水素または炭素数1以上のアルキル基、アクリル基、メタクリル基、アリル基、フェノキシ基、ノニルフェノキシ基を表し、mおよびnは共重合比を表し、m/(m+n)=0.01～1.0であり、lは2～100の整数を示す。)

【0024】上記式(I)で表されるモノマー化合物の例としては、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール-ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレンモノ(メタ)アクリレート、オクトキシポリエチレ

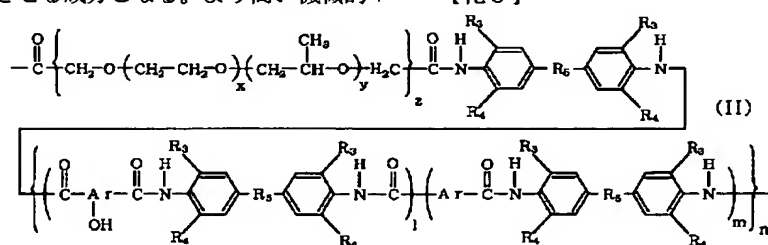
ングリコール-ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ラウロキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ステアロキシラウロキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、アリロキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ノニルフェノキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ノニルフェノキシポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ノニルフェノキシポリエチレングリコール-ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール-ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレートなどを例示することができるが、これらに限定されるものではない。また、2種類以上を用いて重合反応を行い共重合体として用いることもできる。重合方法としては、ラジカル重合、カチオン重合、アニオン重合、光・放射線重合などの公知の技術を用いることができ、特に制限はない。このようなモノマー化合物から得られる高分子化合物は、電解液に溶解しづらく、電解液を導入した場合の液保持性が良好で、長期の使用に耐えうるポリマー電解質を得ることが可能となる。さらに、機械的強度の低下を避けるために、できるだけ高分子量の高分子化合物を得ることが好ましく、平均分子量10,000以上、さらには80,000以上であることが好ましいが、これらに限定されるものではない。

【0025】本発明において、1個以上の反応性官能基を有する芳香族高分子化合物(2)は、上記のポリアルキレンオキシド構造を有する化合物(1)と共重合せしめて用いられ、ブロック共重合体(A)の、機械的強度および耐熱性を向上させる成分となる。より高い機械的*

*強度、耐熱性を得るためには、1個以上の反応性官能基を有する芳香族高分子化合物(2)は、ガラス転移温度が高い事が好ましい。また、本発明において、1個以上の反応性官能基は、ブロック共重合体(A)が電解質シートなどを形成する段階において加熱または電磁波によって架橋構造を形成しうるために導入される。このような1個以上の反応性官能基を有する芳香族高分子化合物(2)の例としては、ポリフェニレン、ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンアミド、芳香族ポリエーテル、芳香族ポリスルホン、芳香族ポリエーテルスルホン、芳香族ポリスルフィド、ポリアントラセン、芳香族ポリアミド、芳香族ポリエーテルエーテルケトン、芳香族ポリイミド等の芳香族高分子化合物に、反応性官能基を導入したものがあげられる。上記の芳香族高分子化合物に導入される反応性官能基としては、熱または電磁波によって反応し得るものであって、水酸基、エポキシ基、イソシアネート基、アミノ基、カルボジイミド基、カルボキシル基、マレイミド基、二重結合を有する基、無水カルボン酸を有する基等が挙げられる。上記芳香族高分子化合物への反応性官能基の導入は公知の技術であるので記載を省略するが、好ましくは、合成が容易であり簡単に入手が可能であること、反応性が充分に高いことなどの理由から、反応性官能基が水酸基である芳香族高分子化合物、例えば、末端に水酸基を有する芳香族ポリエーテルスルホン、及び水酸基を有する変性ポリフェニレンエーテルなどが好ましいものとして挙げられる。

【0026】本発明において、特に好ましいブロック共重合体(A)としては、下記一般式(II)で表されるフェノール性水酸基含有ポリアミド-ポリアルキレンオキシドブロック共重合体である。

【化6】



(式中、Arは2価の芳香族基を表し、R₃およびR₄はそれぞれ水素または炭素数1以上の低級アルキル基を表し、ただしR₃とR₄は同時に水素であることはなく、R₅はフッ素原子で置換されてもよい炭素数1~3のアルキレン基を表し、1、m、xおよびyは共重合比であって、1/(1+m)=0.01~1.0、x/(x+y)=0.01~1.0であり、nおよびzはn=2~200、z=2~100の整数を示す。)

【0027】上記のブロック共重合体(A)は、芳香族高分子化合物(2)として、機械的強度が高く、反応性官能基の数が容易に制御でき、反応性に富み、耐熱性が

高く、溶媒に対する溶解性が良好なフェノール性水酸基含有芳香族ポリアミド樹脂を用いているため、電解液との親和性が良好でもあるために電解液保持性を向上させ、さらにはイオン伝導性の優れたポリマー電解質を得ることができる。

【0028】上記ブロック共重合体(A)は、両末端にカルボキシル基を有するポリアルキレンオキシドと、両末端にアミノアリアル基を有するフェノール性水酸基含有ポリアミド樹脂から、芳香族亜リン酸エステルとピリジン誘導体の存在下で重縮合反応により製造することができる。

【0029】本発明に用いられる両末端にカルボキシル基を有するポリアルキレンオキシドはいかなる方法で製造されたものでもよいが、その具体例としては、川研ファインケミカル社から、PEO酸#400、PEO酸#1000、PEO酸#4000等（いずれも商品名）が市販されており、これらを使用することができる。

【0030】本発明に用いられる両末端にアミノアリアル基を有するフェノール性水酸基含有ポリアミド樹脂は、フェノール性水酸基を有する芳香族ジカルボン酸化合物と末端アミノアリアル基のオルト位に少なくとも1個のアルキル基を有する芳香族ジアミン化合物との重縮合により合成することができる。フェノール性水酸基を有する芳香族ジカルボン酸としては、例えば、5-ヒドロキシイソフタル酸、4-ヒドロキシイソフタル酸、2-ヒドロキシイソフタル酸、2-ヒドロキシテレフタル酸、2,3-ヒドロキシテレフタル酸、2,5-ジヒドロキシテレフタル酸、およびその誘導体が挙げられる。これらの単量体は単独で使用しても良いし、複数種類を混合して使用しても良い。上記特性を保つ範囲内でフェノール性水酸基を含有しない芳香族ジカルボン酸を併用することもできる。この場合のフェノール性水酸基を含有しない芳香族ジカルボン酸の使用量は、フェノール性水酸基を有する芳香族ジカルボン酸に対して95モル%以下が好ましい。併用するフェノール性水酸基を含有しない芳香族ジカルボン酸の配合量が95モル%を越えると、架橋構造を形成した際の強度の向上効果が得られない。使用することができるフェノール性水酸基を含有しない芳香族ジカルボン酸としては、例えば、イソフタル酸、テレフタル酸、4,4'-メチレン二安息香酸、4,4'-オキシ二安息香酸、4,4'-チオ二安息香酸、3,3'-カルボニル二安息香酸、4,4'-カルボニル二安息香酸、4,4'-スルホニル二安息香酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、フェニルマロン酸、ベンジルマロン酸、フェニルスクシン酸、フェニルグルタル酸、ホモフタル酸、1,3-フェニレン二酢酸、1,4-フェニレン二酢酸、4-カルボキシフェニル酢酸、5-ブロモ-N-(カルボメチル)アントラニル酸、3,3'-ビス(4-カルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、3,5-ジカルボキシベンゼンスルホン酸、3,4-ジカルボキシベンゼンスルホン酸等が挙げられる。末端アミノアリアル基のオルト位に少なくとも1個のアルキル基を有する芳香族ジアミン化合物としては、例えば、ビス(4-アミノ-3メチルフェニル)メタン、ビス(4-アミノ-3,5-ジメチルフェニル)メタン、ビス(4-アミノ-3-エチルフェニル)メタン、ビス(4-アミノ-3,5-ジエチルフェニル)メタン、ビス(4-アミノ-3-エチル-5-メチルフェニル)メタン、ビス(4-アミノ-3-プロピルフェニル)メタン、ビス(4-アミノ-3,

5-ジプロピルフェニル)メタン、ビス(4-アミノ-3,5-ジイソプロピルフェニル)メタン、2,2'-ビス(3,5-ジメチル-4-アミノフェニル)プロパン、2,2'-ビス(3,5-ジエチル-4-アミノフェニル)プロパン、2,2'-ビス(3,5-ジイソプロピル-4-アミノフェニル)プロパン、2,2'-ビス(4-アミノフェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン、2,2'-ビス(3,5-ジメチル-4-アミノフェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン、2,2'-ビス(3,5-ジエチル-4-アミノフェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン、2,2'-ビス(3,5-ジイソプロピル-4-アミノフェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン等が挙げられる。これらの芳香族ジアミンは単独で使用しても良いし、複数種類を混合して使用しても良い。

【0031】上記のフェノール性水酸基を含有する芳香族ポリアミド樹脂は、ジカルボン酸類とジアミン類との縮合反応により得ることができ、この方法は公知である。例えば、高分子学会編1991年発行「高分子機能材料シリーズ2 高分子の合成と反応」183頁に記載の方法により行うことができる。特にフェノール性水酸基を有する芳香族ジカルボン酸を使用する場合には、脱水触媒を使用した直接重縮合反応による製造方法が好ましい。具体的には、まず、ピリジン誘導体を含む有機溶媒、例えばN-メチルピロリドン、ジメチルアセトアミド等のアミド系溶媒中に亜リン酸エステルを添加する。その後、ジカルボン酸類とジアミン類を添加し、窒素等の不活性雰囲気下で加熱攪拌することにより得ることができる。さらに、上記重縮合反応には、必要に応じて安定化剤として塩化リチウムまたは塩化カルシウム等を添加することができる。反応終了後、反応液をそのまま塗布液として用いても良いが、副生成物や無機塩類等を除去する必要がある場合には、反応液をメタノール等の非溶媒中に投入し、生成重合体を除去した後、再沈降法によって精製し、高純度のポリアミド樹脂を得ることができる。

【0032】本発明におけるブロック共重合体(A)のポリマー電解質基材における含有量は、1~70重量%の範囲にあることが好ましい。含有量がこの範囲よりも少ないと、機械的強度の向上が充分発揮されず、また多すぎると併用するポリアルキレンオキシド構造を有する化合物の含有量が減少するために、充分なイオン伝導度が得られなくなる。更に好ましくは、20~50重量%であり、この範囲で好適な機械強度とイオン伝導度のバランスが最も良好となり好適である。

【0033】本発明においては、架橋構造をより容易に形成する目的で、ブロック共重合体(A)の有する反応性官能基と反応可能な官能基を有する化合物(B)を含有させることが好ましい。これにより、熱または電磁波

により架橋度の高いポリマー電解質基材を容易に得ることができる。このような化合物(B)としては、一分子中に官能基を2個以上有するイソシアナート化合物およびエポキシ化合物が容易に架橋構造を得ることができるので本発明に好適に使用される。

【0034】該イソシアナート化合物としては、例えば、一分子中に官能基を2個以上有する脂肪族イソシアナート類、脂環式イソシアナート類、芳香族イソシアナート類およびこれらの変性物が挙げられる。より具体的には、脂肪族イソシアナートとしては、ヘキサメチレンジイソシアナート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアナート、リジンイソシアナート等を例示することができる。脂環式イソシアナートとしては、ジシクロヘキシルメタンジイソシアナート、イソボルンジイソシアナート、1,4-シクロヘキサレンジイソシアナート、水添キシレンジイソシアナート、水添トリレンジイソシアナート等を例示することができる。芳香族イソシアナートとしては、トリレンジイソシアナート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナートまたは2,4'-ジフェニルメタンジイソシアナート、ナフタレンジイソシアナート、キシリレンジイソシアナート、トリジンジイソシアナート、p-フェニレンジイソシアナート等を例示することができる。脂肪族、脂環族、芳香族イソシアナート類の変性物としては、上記例示した化合物のイソシアナート基の一部または全部がカーボジイミド基、ウレトジオン基、ウレトイミン基、ビュレット基、イソシアヌレート基等に変性された化合物が挙げられる。これらの化合物は単なる例示であり、本発明においてはこれらに限定されるものではない。これらの化合物は単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

【0035】また、エポキシ化合物は、例えば、グリシジルエーテル基、グリシジルエステル類、グリシジルアミン類、線状脂肪族エポキシド類、脂環式エポキシド類、ヒダントイン型エポキシ類等が挙げられる。具体的には、グリシジルエーテル類としては、例えば、ビスフェノールのグリシジルエーテル類、フェノールノボラックのポリグリシジルエーテル類、アルキレングリコールまたはポリアルキレングリコールのグリシジルエーテル類等が挙げられる。より具体的には、ビスフェノールのグリシジルエーテル類としては、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールAD、ビスフェノールS、テトラメチルビスフェノールA、テトラメチルビスフェノールF、テトラメチルビスフェノールAD、テトラメチルビスフェノールS、テトラクロロビスフェノールA、テトラブロモビスフェノールA等の二価フェノール類のグリシジルエーテルが挙げられ、フェノールノボラックのポリグリシジルエーテル類としては、例えば、フェノールノボラック、クレゾールノボラック、ブロム化フェノールノボラック等のノボラック樹脂のポリグリシジルエーテルが挙げられ、アルキレングリコールまた

はポリアルキレングリコールのグリシジルエーテル類としては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ブタンジオール等のグリコール類のグリシジルエーテルが挙げられる。また前記グリシジルエステル類としては、例えば、ヘキサヒドロフタル酸のグリシジルエステル、ダイマー酸のグリシジルエステル等が挙げられ、グリシジルアミン類としては、例えば、トリグリシジルアミノジフェニルメタン、トリグリシジルアミノフェノール、トリグリシジルイソシアヌレート等が挙げられる。更に、線状脂肪族エポキシド類としては、例えば、エポキシ化ポリブタジエン、エポキシ化大豆油等が挙げられ、脂環式エポキシド類としては、例えば、3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチルカルボキシレート、3,4-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート、水素添加型ビスフェノールエポキシド等が挙げられる。ヒダントイン型エポキシ樹脂としては、例えば、ジグリシジルヒダントイン、グリシジルグリシドオキシアルキルヒダントイン等が挙げられる。これらの化合物は単なる例示であり、本発明においてはこれらに限定されるものではない。これらの化合物は単独で用いてもよく、また、2種以上を混合してもよい。

【0036】本発明においては、上記化合物(B)の含有量は特に限定されるものではないが、ポリマー電解質基材の1~30重量%の範囲が好ましい。含有量がこの範囲よりも少ないと、上記の効果が得られず、含有量が多すぎると、用いるブロック共重合体(A)および/またはポリアルキレンオキシド構造を有する化合物が相対的に減少するために、十分なイオン伝導度が得られなくなる。化合物(B)の最適な含有量は、反応する反応性官能基の総数によって決めることが好ましく、具体的にはブロック共重合体(A)の反応性官能基の総数と、化合物(B)の反応性官能基の総数との比が0.5~2の範囲になるように化合物(B)の含有量を決定することが好ましい。

【0037】本発明において、ブロック共重合体(A)単独またはそれと化合物(B)とにより架橋構造を形成させるためには、通常、熱または電磁波を与えれば良い。この場合、熱は室温から300℃の範囲が一般的であるが、低温では十分な架橋構造を形成するために長時間要するのに対し、高温では樹脂の酸化劣化等を受けやすいため、通常50~200℃の範囲が好ましい。ここで電磁波とは、紫外線(UV)、赤外線(IR)、可視光線、X線、γ線、電磁波等を意味する。電磁波を与える場合、取り扱いが容易であることから、UV照射装置または電子線(EB)照射装置を用いることが好ましい。これらの架橋構造の形成は、製造条件に合わせて適宜条件を選択して行えばよく、また、熱と電磁波を併用することもできる。また、本発明において、架橋を容易にするために、ポリマー電解質基材中に、反応促進剤、光反応開始剤、増感剤を適宜添加してもよい。

【0038】本発明のポリマー電解質基材は、耐熱性、機械的強度が飛躍的に向上できるために、特に、多孔質構造をとる場合に有利である。ポリマー電解質基材における多孔質構造は、電解液の保持性の向上、電解液の含有量の増量、ひいては、イオン伝導度の向上、さらには、製造工程の簡略化の点で有利である。多孔質構造を得るための手法は、延伸開孔法、相分離法、溶媒抽出法、化学的発泡法、物理的発泡法等が挙げられる。多孔質構造における空隙率は特に制限はないが、好ましくは30～90%である。空隙率が高いほど電解液を多量に保持でき、イオン伝導度を向上することができるが、上記の範囲より高すぎると、安全性を向上するための機械強度が充分ではなくなる。

【0039】次に、本発明のポリマー電解質について説明する。本発明のポリマー電解質は、上記のポリマー電解質基材中に電解液を保持させたものである。上記のポリマー電解質基材に含有させる電解液としては、有機溶媒のリチウム塩の混合溶液が使用される。その有機溶媒としては、高い電圧をかけた場合でも分解が起こらないものが好ましく、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、γ-ブチロラクトン、スルホラン、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、テトロヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジオキソラン、メチルアセテート等の極性溶媒、もしくはこれらの混合物が挙げられる。また、電解液に溶解するリチウム塩としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3CO_2 、 $\text{LiPF}_6\cdot\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{Li}(\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{COCF}_3)_2$ および $\text{LiN}(\text{COCF}_2\text{CF}_3)_2$ 等の塩、またはこれらの2種以上の混合物を使用することができる。このようなリチウム塩を溶解した電解液を、ポリマー電解質基材に含有させることで、ポリマー電解質基材を膨潤し、電解液は基材中に固定化、保持される。このときの電解液の保持性を向上させることは、電池の液漏れ防止、内部短絡による発火抑制効果がある。

【0040】また、本発明におけるポリマー電解質は、必要に応じて、電気化学的に安定な粒子、繊維状物を含有させて機械強度を向上する従来の技術を使用することも可能である。このような粒子の例としては、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化マグネシウム等の無機粒子、フェノール樹脂粒子、ポリイミド樹脂粒子、ベンゾグアナミン樹脂粒子、メラミン樹脂粒子等の有機粒子が挙げられ、繊維状物の例としては、アバタイト繊維、酸化チタン繊維、金属酸化物のウィスカー等の無機繊維状物、アラミド繊維、ポリベンゾオキサゾール繊維などの有機繊維状物が挙げられる。これらの粒子、繊維状物の形状及び粒径に特に制限はなく、適宜に選択

して用いることができる。

【0041】次に、本発明のポリマー電解質シートをその製造方法を例に挙げて説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0042】まず、ポリアルキレンオキシド構造を有する化合物(1)と、1個以上の反応性官能基を有する芳香族高分子化合物(2)とのブロック共重合体(A)と、該ブロック共重合体(A)と反応可能な官能基を有する化合物(B)とを溶媒に分解・分散させる。このとき、ポリアルキレンオキシド構造を有する化合物(C)をイオン伝導性向上および電解液保持性向上の目的で併用する場合、ここで同時に分散させることも可能であるが、後に記載する電解液中に分散させ含浸することもできる。さらに、必要に応じて粒子、繊維状物を分散させる。また、溶媒としては、これら高分子が溶解可能なものを適宜選択することができ、高沸点で安全性の高い、例えば、N,N-ジメチルアセトアミド、1-メチル-2-ピロリドン等を用いることが好ましい。分散、溶解方法としては、マグネチックスターラー、ホモジナイザー等の攪拌機、ポットミル、ボールミル、スーパーサンドミル、加圧ニーダー等の分散機を用いて、室温または必要により加熱して分散・溶解させる。得られた混合物よりなる塗布液を、基体上に塗布またはキャスト等によりシート状の被覆物を得る。基体としては平滑なものならば如何なるものでも使用することができる。例えば、ポリオレフィンフィルム、ポリエステルフィルム、ポリテトラフルオロエチレンフィルム等の樹脂フィルム及び各種ガラスなどが挙げられる。これらの基体は、離型処理、易接着処理などの表面処理を施したものでもよく、塗布方法により適宜選択すれば良い。電池用セパレーターとして用いられるポリオレフィン微多孔フィルムを基体として用いることも可能である。また、上記塗布液を基体に塗布するための手段は特に限定されるものではなく、基体の材質や形状等に応じて適宜決定すればよい。一般に、ディップコート法、スプレーコート法、ロールコート法、ドクターブレード法、グラビアコート法、スクリーン印刷法等が使用されている。その後、必要に応じて、平板プレス、カレンダーロール等により圧延処理を行う。塗布により得られたシート状の被覆物を構成する混合スラリー中の溶媒を乾燥により蒸発させることによって、混合物が均一分散したシートが形成される。乾燥方法は減圧乾燥でも、風乾でもよい。また、乾燥は加熱によって行ってもよい。それにより、ブロック共重合体(A)またはそれと化合物(B)による架橋構造が形成されたポリマー電解質基材が得られる。次いで形成されたシート状のポリマー電解質基材を、電解液に浸漬して電解液を含浸させて本発明のポリマー電解質シートを得ることができる。

【0043】本発明においては、電解液の保持性を向上するために、ポリアルキレンオキシド構造を有する化合

物(C)を併用することが可能であるが、電解液中に溶解させることで、ポリマー電解質基材中および／または多孔質構造の孔中にポリアルキレンオキシド構造を有する化合物(C)を含有させることができる。これにより、イオン伝導度を阻害することなく、電解液の保持性を向上することができる。

【0044】次に、本発明のポリマー電解質シートを用いた非水二次電池の製造方法について説明する。本発明のポリマー電解質シートを用いた非水二次電池の構造は特に限定されないが、通常、正極および負極と、ポリマー電解質シートとから構成され、積層型電池や円筒型電池に適用される。正極および負極には、電極活物質を用いるが、電池の正極活物質としては、組成式 $Li_xM_yO_z$ 、または $Li_yM_zO_2$ （ただし、Mは遷移金属、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 2$ ）で表される複合酸化物、トンネル状の空孔を有する酸化物、層構造の金属カルコゲン化合物が挙げられ、その具体例としては、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 、 $Li_2Mn_2O_4$ 、 MnO_2 、 FeO_2 、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 TiO_2 、 TiS_2 等が挙げられる。また、有機化合物としては、例えばポリアニリン、ポリアセン、ポリピロール等の導電性高分子が挙げられる。さらに無機化合物、有機化合物を問わず、上記各種活物質を混合して用いてもよい。更に、電池の負極活物質としては、リチウムおよび／またはリチウムイオンを吸蔵・放出可能な物質である炭素材料、グラファイト、コークス等、その他、Al、Si、Pb、Sn、Zn、Cd等とリチウムとの合金、 $LiFe_2O_3$ 等の遷移金属複合酸化物、 WO_2 、 MoO_2 等の遷移金属酸化物、グラファイト、カーボン等の炭素質材料、 $Li_9(Li_3N)$ 等の窒化リチウム、および金属リチウム箔、またはこれらの混合物を用いてもよい。

【0045】本発明のポリマー電解質シートを用いて電池を作成する場合、負極には、炭素材料、リチウム金属、リチウム合金または酸化物材料等の負極活物質を用い、正極には、リチウムイオンがインターカーレート・デインターカーレート可能な酸化物または炭素材料等の正極活物質を用いることが好ましい。このような電極を用いることにより、良好な特性のリチウム二次電池を得ることができる。電極活物質として用いる炭素材料は、例えば、メソカーボンマイクロビーズ、天然または人造のグラファイト、樹脂焼成炭素材料、カーボンブラック、炭素繊維等から適宜選択すればよい。これらは粉末として用いられる。中でもグラファイトが好ましく、その平均粒径は $1 \sim 30 \mu m$ 、特に $5 \sim 25 \mu m$ であることが好ましい。平均粒子径が上記範囲よりも小さすぎると、充放電サイクル寿命が短くなり、また、容量のばらつきが大きくなる傾向にある。また上記範囲よりも大きすぎると、容量のばらつきが著しく大きくなり、平均容量が小さくなってしまふ。平均粒子径が大きい場合に容

量のばらつきが生じるのは、グラファイトと集電体の接触やグラファイト同士の接触にばらつきが生じるためと考えられる。リチウムイオンがインターカーレート、デインターカーレート可能な酸化物としては、リチウムを含む複合酸化物が好ましく、例えば、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiMnO_4$ 、 LiV_2O_4 等が挙げられる。これらの酸化物は粉末として用いられるが、粉末の平均粒子径は $1 \sim 40 \mu m$ であることが好ましい。電極には、必要に応じて導電助剤が添加される。導電助剤としては好ましくは、グラファイト、カーボンブラック、炭素繊維、ニッケル、アルミニウム、銅、銀等の金属が挙げられ、特にグラファイト、カーボンが好ましい。電極の形成に用いるバインダーとしては、フッ素樹脂、フッ素ゴム等を挙げることができ、バインダーの量は電極の $3 \sim 30$ 重量％程度の範囲が適当である。

【0046】電池を作成するには、まず、電極活物質と、必要に応じて添加される導電助剤とを、ゲル電解質溶液またはバインダー溶液に分散して、電極塗布液を調整し、この電極塗布液を集電体に塗布すればよい。集電体は、電池の使用するデバイスの形状やケース内への配置方法に応じて、通常集電体から適宜選択すればよい。一般に正極にはアルミニウム等が、負極には銅、ニッケル等が使用される。電極塗布液を集電体に塗布したあと、溶媒を蒸発させて電極を作成する。塗布厚は、 $50 \sim 400 \mu m$ 程度とすることが好ましい。このようにして得られた正極、負極、ポリマー電解質シートを、正極、ポリマー電解質シート、負極の順に積層し、圧着して電子素体を作る。その際、ポリマー電解質シートとしては、厚さ $5 \sim 50 \mu m$ の範囲のものが好ましく使用される。さらに、これら正極、ポリマー電解質シート、負極の順に積層し、圧着する際、あらかじめ、ポリマー電解質基材に電解液を含浸するか、或いは、積層し、圧着した後、電解液を注入する。また、電池の内部短絡防止、発熱時の回路遮断機能を付与する目的で、ポリエチレン或いはポリプロピレン製のポリオレフィン微多孔質膜を用いることが可能である。この場合、2枚のポリマー電解質シートを用いてその間に挟みこむか、或いは、ポリマー電解質シートの片面に接する形で配置する。

【0047】なお、本発明のポリマー電解質シートは、上記のような非水二次電池に特に好適に用いることができるが、その他の電気化学デバイス、例えば、電気二重層キャパシタ、センサー等に好適に用いることができる。

【0048】前記本発明のポリマー電解質基材は、その機械的強度が向上されたものとなる。その理由は定かではないが、剛直な分子鎖を持つ芳香族構造が均一に分散され、高い機械的強度を発現するものと思われる。また、含有する反応性官能基により架橋構造を形成して、ポリマー電解質基材の機械的強度が飛躍的に向上するも

10

20

30

40

50

のとなる。また、本発明のポリマー電解質基材は、イオン伝導性化合物であるポリアルキレンオキシド構造を有する化合物を含有せしめることで、ブロック共重合体(A)とのIPN構造を形成し、ポリアルキレンオキシド構造が有する本来のイオン伝導性を損なうことなく、機械的強度が良好なポリマー電解質シートを得ることが可能となった。この理由は必ずしも定かではないが、ブロック共重合体(A)とIPN構造をなすポリアルキレンオキシド構造を有する化合物との親和性が良好で、緻密かつ均一なIPN構造が形成されたためと推測される。したがって、本発明のポリマー電解質基材は、有機フィラーとして粉状または塊状または繊維状でガラス転移温度が200℃以上の耐熱性高分子化合物を含有させた従来の有孔性固体高分子電解質膜(特開2000-182672号公報)や、単なるIPN構造化(特許願2001-3203)とは、その構成が本質的に異なるものである。さらにまた、本発明のポリマー電解質基材を用いたポリマー電解質を非水系二次電池に用いることで、使用中のポリマー電解質の破損が抑制され、充放電時の劣化が防止され、安全性の向上が可能となる。また、これにより充放電の繰り返しに対する安定性にも優れたものとなるため、サイクル寿命に優れた非水系二次電池を得ることが可能となる。

【0049】

【実施例】以下に実施例を挙げ、本発明を更に具体的に説明する。

【ブロック共重合体(A):フェノール性水酸基含有芳香族ポリアミド-ポリアルキレンオキシドブロック共重合体の合成例】メカニカルスターラー、環流冷却器、温度計、塩化カルシウム管、および窒素導入管を取り付けた容器500mlの三口丸底フラスコに、イソフタル酸3.324g(20mmol)、5-ヒドロキシイソフタル酸3.644g(20mmol)、ビス(4-アミノ-3,5-ジエチルフェニル)メタン13.661g(44.0mmol)、安定化剤として塩化リチウム0.66g、塩化カルシウム1.32g及び縮合剤としてN-メチル-2-ピロリドン240g、ピリジン4.0gおよび亜リン酸トリフェニル24.82g(80.0mmol)を投入した。次いで、フラスコをオイルバスで120℃に加熱しながら窒素雰囲気下2時間攪拌し、両末端にアミノアリアル基を有するフェノール性水酸基含有芳香族ポリアミド樹脂を生成させた。その後、両末端にカルボキシル基を有するポリアルキレンオキシド(分子量:950~1050、川研ファインケミカル

社製、PEO酸#1000)40.0g(4mmol)を80gのN-メチル-2-ピロリドンに溶解させた溶液を、反応器中に滴下添加し、さらに120℃で4時間攪拌し、反応させた。攪拌後、反応液を室温まで冷却し、反応液を5Lのメタノール中に滴下して樹脂を析出させた。得られた樹脂を吸引濾過し、1Lのメタノールで2回洗浄し、乾燥して、収率95%でポリエチレンオキシド成分を50wt%含有する本発明のブロック共重合体(A)として用いられるフェノール性水酸基含有芳香族ポリアミド-ポリアルキレンオキシドブロック共重合体を得た。得られた上記ブロック共重合体(A)の固有粘度は0.56dl/g(ジメチルアセトアミド、30℃)であった。

【0050】<実施例1~3および比較例1>本発明のブロック共重合体(A)として上記合成例で得られたフェノール性水酸基含有芳香族ポリアミド-ポリアルキレンオキシドブロック共重合体を用い、表1に示す配合量で該ブロック共重合体(A)の有する反応性官能基と反応可能な官能基を有する化合物(B)と混合し、以下のようにしてポリマー電解質基材を作製した。なお、比較例1にはブロック共重合体(A)を用いなくて、化合物(B)を2種類用いた。

【0051】[ポリマー電解質基材の作製]ブロック共重合体(A)および/または化合物(B)を、表1の配合量に従って1-メチル-2-ピロリドン(NMP)に添加し、室温下で混合、溶解した。得られた混合物よりなる塗布液を、ドクターブレード法によってポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム上にキャストし、これを水中に浸漬してNMPを抽出した。さらに、50~150℃で送風乾燥してNMPおよび水を完全に揮発させて多孔質構造を有するシート状のポリマー電解質基材を得た。なお、実施例においては、NMPおよび水の揮発と同時に、ブロック共重合体(A)を単独で、または化合物(B)との反応により架橋させた。なお、実施例1~3の組成物は自立性のあるポリマー電解質基材を得ることができたが、比較例1の組成物は、非常に脆く、取り扱いが困難で、以下に述べる各種物性を測定することができなかった。なお、表1及び表3におけるMDIとはジフェニルメタンジイソシアナートであり、BEOとはポリエチレングリコールビスAジグリシジルエーテル(新日本理化学社製、商品名:リカレジンBEO-60E、エポキシ当量:約365)である。

【0052】

【表1】

	組成 (重量%)		
	ブロック 共重合体(A)	化合物 (B)	
	合成例	MDI	BE O
実施例 1	100	—	—
実施例 2	85	15	—
実施例 3	68	—	32
比較例 1	—	30	70

【0053】これらのシート状のポリマー電解質基材の乾燥時の膜厚を表2に示した。また、これらのポリマー電解質基材の空隙率を高比重から概算し、その結果を合わせて表2に示した。

【0054】また、これらのポリマー電解質基材の引っ張り強度の測定を、テンシロン万能試験機を用いてJIS L1096-1990に準じて行った。試験片のサイズは幅50mm×長さ(測定長)200mmとした。その結果を破断点荷重として表2に示した。

【0055】また、これらのポリマー電解質基材に、1 20 ML i PF。を溶解したエチレンカーボネート(EC)*

*+ジメチルカーボネート(DMC)(容積比:EC/D MC=1/2)溶液の100重量部に対してポリエチレンオキッド(日本油脂社製、PEG、分子量=約20000)10重量部を溶解した電解液を含浸させ、ポリマー電解質シートを得た。得られたポリマー電解質シートを直径13mmのステンレス電極で挟み、25℃におけるイオン伝導度を交流インピーダンス法において測定し、その結果を表2に示した。

【0056】

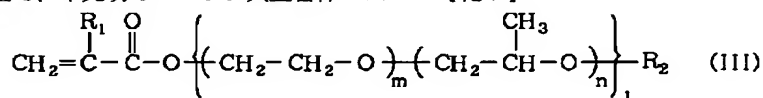
【表2】

	ポリマー電解質基材およびシートの物性			
	膜厚 (μm)	空隙率 (%)	破断点荷重 (Kgf)	イオン伝導度 (S/cm)
実施例 1	30	91.4	4.8	4.5×10^{-3}
実施例 2	30	82.1	8.1	2.2×10^{-3}
実施例 3	32	75.2	7.1	2.0×10^{-3}
比較例 1	—	—	—	—

【0057】<実施例4~7および比較例2、3>ポリアルキレンオキッド構造を有する化合物(C)として下記式(III)で示されるポリエチレングリコールポリブレングリコールモノメタクリレートをラジカル重合して得られる重合体(以下PPEPと略す)を用い、表3に示す配合量で、本発明のブロック共重合体 ※

※(A)として合成例で得られたフェノール性水酸基含有芳香族ポリアミドーポリアルキレンオキッドブロック共重合体、該ブロック共重合体(A)の有する反応性官能基と反応可能な官能基を有する化合物(B)を混合し、以下のようにしてポリマー電解質基材を作製した。

【化7】



(式中、 $\text{R}_1 = \text{CH}_3$ 、 $\text{R}_2 = \text{H}$ 、共重合比のmおよびnは、 $m \neq 0$ 、 7 、 $n \neq 0$ 、 3 であって、 $n = 7 \sim 10$ を示す。)

【0058】[ポリマー電解質基材の作製] PPEP(分子量=約20000)、合成例で得られたブロック共重合体(A)、および化合物(B)を、表3の配合量に従って1-メチル-2-ピロリドン(NMP)/メチルエチルケトン(MEK)の混合溶媒(重量比:NMP/MEK=50/50)に添加し、室温下で混合、溶解した。得られた混合物よりなる塗布液を、ドクターレード法によってポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム上にキャストし、これを水中に浸漬してNMP

／MEKを抽出した。さらに、50~150℃で送風乾燥してNMPおよび水を完全に揮発させて多孔質構造を有するシート状のポリマー電解質基材を得た。なお、実施例においては、NMP、MEKおよび水の揮発と同時に、ブロック共重合体(A)を単独で、または化合物(B)との反応により架橋させた。なお、実施例4~7および比較例3の組成物は自立性のあるポリマー電解質基材を得ることができたが、比較例2の組成物は、非常に脆く取り扱いが困難で、以下に述べる各種物性を測定することができなかった。

【0059】

【表3】

	組成(重量%)			
	ブロック 共重合体(A)	化合物(B)		化合物(C)
	合成例	MDI	BEO	PPEP
実施例4	70	—	—	30
実施例5	50	7	—	43
実施例6	22	—	12	66
実施例7	16	—	8	76
比較例2	—	—	—	100
比較例3	—	12	28	60

【0060】これらのシート状のポリマー電解質基材の乾燥時の膜厚を表4に示した。また、これらのポリマー電解質基材の空隙率を嵩比重から概算し、その結果を合わせて表2に示した。

【0061】また、これらのポリマー電解質基材の引っ張り強度の測定を、テンシロン万能試験機を用いてJIS L1096-1990に準じて行った。試験片のサイズは幅50mm×長さ(測定長)200mmとした。その結果を破断点荷重として表4に示した。

*【0062】次いで、これらのポリマー電解質基材に、電解液として、1MLiPF₆/EC+DMC(容積比:EC/DMC=1/2)を含浸させ、ポリマー電解質シートを得た。得られたポリマー電解質シートを直径13mmのステンレス電極で挟み、25℃におけるイオン伝導度を交流インピーダンス法において測定し、その結果を表4に示した

【0063】

*【表4】

	ポリマー電解質基材およびシートの物性			
	膜厚 (μm)	空隙率 (%)	破断点荷重 (Kgf)	イオン伝導度 (S/cm)
実施例4	32	84.6	6.5	3.5×10^{-3}
実施例5	30	72.2	6.2	3.0×10^{-3}
実施例6	28	55.6	5.3	3.8×10^{-3}
実施例7	30	36.8	4.5	2.5×10^{-3}
比較例2	—	—	—	—
比較例3	32	30.0	0.5	3.5×10^{-3}

【0064】上記表2および表4の結果から明らかなように、実施例1～7および比較例3のいずれにおいても、ポリマー電解質シートは、リチウムイオン電池を製造する上で充分に高いイオン伝導性を有するものであった。一方、機械的強度に関しては、実施例の場合は、製造工程上問題のない強度である4kgf以上を有していたが、比較例1および2は取り扱い上において実用性の低いものであり、比較例3の場合はシート化できるものの強度は4kgf以下であった。特に実施例2～5において、優れた機械的強度を有しており、さらに薄膜化しても強度を4kgf以上に維持することができるものであった。

【0065】

【発明の効果】以上のように、本発明のポリマー電解質基材は、ブロック共重合体(A)の持つ剛直性と、その反応性官能基の反応によって得られる架橋構造により、機械的強度が飛躍的に向上したものとなる。また、本発明のポリマー電解質基材に電解液を含浸させたポリマー電解質は、ポリマー電解質基材中にブロック共重合体(A)がイオン伝導性を発現することが可能なポリアル

キレンオキシド構造を有していることから、イオン伝導性を阻害することが少ない。さらに、ポリアルキレンオキシド構造を有する化合物(C)にブロック共重合体(A)を配合した場合、ポリマー電解質中に緻密に均一分散されるため、フィラーなどで機械強度を向上させる従来の場合に比べて、イオン伝導度を阻害することがなく、非水二次電池を製造する上で充分高いイオン伝導度を有するものである。したがって、本発明のポリマー電解質は、イオン伝導度の向上と機械的強度の向上を両立させるという優れた効果を有する。したがってまた、本発明のポリマー電解質シートを用いることによって、容量特性やサイクル寿命に優れ、内部短絡が発生しない高い安全性が確保できる非水二次電池を製造することが可能となる。さらに、本発明のポリマー電解質基材は、イオン伝導度を向上させるためにポリマー電解質基材の多孔度をより高めた場合、またはポリマー電解質を薄膜化した場合においても製造上充分な機械的強度を維持できる。したがって、本発明のポリマー電解質は、その製造工程上に問題がないばかりでなく、生産性を向上させることができるという効果を奏する。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C 0 8 L	55/00	C 0 8 L 55/00	5 H 0 2 9
	63/00	63/00	A
	77/06	77/06	
H 0 1 B	1/06	H 0 1 B 1/06	A

F ターム (参考)

4F074 AA48E AA64 AA71B AA76B
 AD13 AG20 CB31 DA24 DA49

4J001 DA02 DB05 DC05 DD05 EB23
 EB28 EB34 EB36 EB37 EB46
 EB56 EB57 EB58 EB60 EB74
 EC27 EC36 EC66 FB05 FC03
 FC05 GA13 JA07 JC03

4J002 BG07X CD003 CD013 CD023
 CD053 CD063 CD083 CD133
 CD143 CD163 CL07W ER006
 FD143 FD146 GQ00

4J027 AC01 AC02 AC06 BA01 CA07
 CC02 CD00

5G301 CA30 CD01

5H029 AJ05 AJ06 AJ11 AJ14 AK02
 AK03 AK04 AK16 AK18 AL01
 AL02 AL03 AL06 AL07 AL12
 AL18 AM03 AM04 AM05 AM07
 AM16 CJ02 HJ01 HJ02 HJ09